

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



POTR 99/00368

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ  
(РОСПАТЕНТ)

REC'D 28 JAN 2000

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

рег. No 20/14-693

"23" декабря 1999 г.

## СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности Российского агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение N 99107802, поданной в апреле месяце 22 дня 1999 года.

**Название изобретения:** Сплав на основе циркония

**Заявитель**

Государственный научный центр Российской Федерации Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. Академика А.А.Бочвара

**Действительный автор(ы):** НИКУЛИНА Антонина Васильевна, ШЕБАЛДОВ Павел Васильевич, ШИШОВ Вячеслав Николаевич, ПЕРЕГУД Михаил Михайлович, АГЕЕНКОВА Лидия Ефимовна, РОЖДЕСТВЕНСКИЙ Владимир Владимирович, СОЛОНИН Михаил Иванович, БИБИЛАШВИЛИ Юрий Константинович, ЛАВРЕНЮК Петр Иванович, ЛОСИЦКИЙ Анатолий Францевич, ГАНЗА Николай Алексеевич, КУЗЬМЕНКО Николай Васильевич, КОТРЕХОВ Владимир Андреевич, ШЕВНИН Юрий Павлович



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Уполномоченный заверить копию  
заявки на изобретение

Г.Ф. Востриков  
Заведующий отделом

## СПЛАВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

### Область применения.

Изобретение относится к области металлургии, в частности, к коррозионностойким и радиационностойким сплавам на основе циркония, используемым в качестве конструкционных материалов активной зоны атомных реакторов.

### Уровень техники.

В конструкции активной зоны атомных энергетических реакторов на тепловых нейтронах в качестве оболочек твэлов, труб технологических каналов и других конструкционных элементов используются материалы на основе циркония.

К указанным сплавам предъявляется целый ряд требований по коррозионной стойкости в воде и в среде высокотемпературного водяного пара, прочности, по сопротивлению окислению, наводороживанию, радиационному росту и ползучести. Материал должен обладать высокими технологическими характеристиками.

Известен материал на основе циркония, содержащий 1-4 масс. % ниобия и 0,1-0,2 масс. % кислорода, состоящий преимущественно из полученной в результате мартенситного превращения  $\beta$ -фазы и мелкодисперсной вторичной фазы, богатой ниобием. (Патент Великобритании N 997761, C21C, C21G, 1965 г.).

Изделия, изготовленные из известного сплава, обладают недостаточно широким комплексом коррозионных свойств, в том числе недостаточно высоким сопротивлением нодулярной коррозии в кипящей воде.

Известен материал на основе циркония, содержащий в масс. %: ниобий 0,5-1,5; олово 0,9-1,5; железо 0,3-0,6; хром 0,005-0,2; углерод 0,005-0,04; кислород 0,05-0,15; кремний 0,005-0,15, причем структура материала представляет собой металлическую матрицу, упрочненную ниобий- и железосодержащими интерметаллидами с объемным содержанием суммы интерметаллидов  $Zr(Fe, Nb)_2 + Zr(Fe, Cr, Nb) + (Zr, Nb)_3Fe$  не менее 60% от общего содержания железосодержащих ин-

терметаллидов при расстоянии между ними  $0,3 \pm 0,09$  мкм. (Патент РФ N 2032759, G22C 16/00, 1995 г.)

Изделия, изготовленные из известного материала, обладают высокими прочностными характеристиками, сопротивлению радиационному росту, ползучести, коррозионной стойкостью. Однако, коррозия в водной среде изделий, изготовленных из известного материала, протекает с образованием более толстых окислов, в чем уступает предлагаемому сплаву.

Известен сплав на основе циркония, содержащий в масс. %: ниобий 0,8-1,3; железо 0,005-0,025; кремний менее 0,012; углерод менее 0,02; кислород менее 0,16; остальное - цирконий. (Европатент N 0720177A1, G21C 3/07, 1996 г.).

Данное техническое решение, как наиболее близкое по технической сущности к заявленному, выбрано в качестве прототипа.

Изделия, изготовленные из известного материала, обладают недостаточно широким комплексом коррозионных и механических свойств. Пониженное содержание ниобия и железа не позволяет получить структуру, которая обеспечивает материалу высокую коррозионную стойкость, особенно, сопротивление нодулярной коррозии, прочность, сопротивление ползучести и радиационному росту.

### **Раскрытие изобретения.**

В основу настоящего изобретения поставлена задача создать сплав на основе циркония, изделия из которого, используемые в активной зоне атомного реактора, обладают более стабильными свойствами, такими как коррозионная стойкость, прочность, сопротивление радиационному росту и ползучести, высоким сопротивлением нодулярной коррозии, и в результате повысить ресурс работы изделий в активной зоне атомного реактора.

Предложенный сплав, в отличие от прототипа, позволяет получить оптимальное структурно-фазовое состояние, обеспечивающее высокие: коррозионную стойкость в воде и в среде водяного пара, прочность, сопротивление ползучести и радиационному росту.

Изготовление изделий из предложенного сплава путем более точного выбора соотношения входящих в сплав компонентов позволяет создать определенную структуру сплава в готовых изделиях, которая содержит  $\alpha$ -твердый раствор циркония, равномерно распределенные мелкодисперсные частицы равновесной  $\beta$  Nb-фазы, твердого раствора цирко-

ния в ниобии с объемноцентрированной кубической решеткой с параметром  $a=3,33-3,35\text{Å}$ , с содержанием в нем ниобия более 75%, что соответствует равновесному составу  $\beta\text{Nb}$ -фазы. Структура материала может также включать мелкодисперсные частицы интерметаллидов  $\text{Zr-Fe-Nb}$ .

Поставленная задача решена созданием сплава на основе циркония для элементов активной зоны атомных реакторов, содержащего ниобий, железо, кислород, углерод, кремний и никель, который согласно изобретению, содержит компоненты в следующем соотношении, в масс. %:

ниобий	0,5	- 3,0
железо	0,005	- 0,5
кислород	0,03	- 0,2
углерод	0,001	- 0,04
кремний	0,002	- 0,1
никель	0,003	- 0,02

цирконий и  
неизбежные

примеси - остальное.

а структура сплава характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором циркония, с равномерно распределенными в нем частицами  $\beta\text{Nb}$ -фазы размером не более 0,1 мкм, с содержанием в ней ниобия 60-95%, а также может дополнительно содержать частицы интерметаллидов  $\text{Zr-Fe-Nb}$  размером не более 0,3 мкм.

В сплаве при соотношении компонентов, в масс. %:

ниобий	0,5	- 3,0
железо	0,005	- 0,02
кислород	0,03	- 0,12
углерод	0,001	- 0,02
кремний	0,002	- 0,02
никель	0,003	- 0,02

цирконий и  
неизбежные

примеси - остальное,

структура сплава характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором с равномерно распределенными в нем частицами равновесной  $\beta\text{Nb}$ -фазы с содержанием в ней ниобия 75-95%, размером не более 0,1 мкм.

В сплаве при соотношении компонентов в масс. %:

ниобий	0,5	- 3,0
железо	0,02	- 0,5
кислород	0,03	- 0,12

углерод	0,001	- 0,02
кремний	0,002	- 0,02
никель	0,003	- 0,02

цирконий и  
неизбежные

примеси - остальное,

соотношение железа к ниобию составляет 0,05-0,2, а структура сплава характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором, с равномерно распределенными в нем частицами  $\beta$ Nb-фазы с содержанием в ней ниобия 60-95% и частицами интерметаллидов Zr-Fe-Nb размером не более 0,3 мкм.

В сплаве при соотношении компонентов в масс. %:

ниобий	0,5	- 3,0
железо	0,005	- 0,5
кислород	0,1	- 0,2
углерод	0,001	- 0,02
кремний	0,002	- 0,1
никель	0,003	- 0,02

цирконий и  
неизбежные

примеси - остальное,

а структура сплава характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором, упороченным кислородом, в котором равномерно распределены частицы равновесной  $\beta$ Nb-фазы размером не более 0,1 мкм с содержанием в ней 75-95% ниобия. Структура может также дополнительно содержать частицы интерметаллидов Zr-Fe-Nb размером не более 0,3 мкм.

Предложенный химический состав сплава и наличие в его структуре  $\beta$ Nb-фазы размером не более 0,1 мкм с содержанием в ней 75-95% ниобия обеспечивает создание равновесной и высокодисперсной структуры, что способствует увеличению стабильности свойств изделий, особенно коррозионной стойкости и пластичности, в процессе эксплуатации.

Количество ниобия 75-95% в  $\beta$ Nb-фазе обеспечивает ее равновесность и дисперсность менее 0,1 мкм. Такая структура обеспечивает материалу высокие коррозионную стойкость в высокотемпературной воде и пластичность. Учитывая, что коррозионная стойкость является основной эксплуатационной характеристикой циркониевых изделий, используемых в активной зоне ядерных реакторов, структура сплава, содержащая  $\beta$ Nb-фазу равновесного состава, обеспечивает готовым изделиям высокие коррозионные характеристики в высокотемпературной

воде.

Выбор соотношения железа к ниобию менее 0,2 позволяет обеспечить дополнительное выделение частиц железосодержащих интерметаллидов Zr-Fe-Nb размером не более 0,3 мкм, равномерно распределенных в  $\alpha$ -твердом растворе, что способствует увеличению прочностных характеристик в процессе эксплуатации изделий. Кроме того, присутствие в структуре сплава интерметаллидов Zr-Fe-Nb способствует повышению сопротивления сплава нодулярной коррозии в условиях кипения, сопровождающееся утонением стенки и гидрированием оболочки, а также образованием толстых окисных пленок, снижающих теплопроводность оболочки. Присутствие в структуре сплава интерметаллидов Zr-Fe-Nb, снижает склонность материала к нодулярной коррозии в 1,5-2 раза.

При увеличении соотношения железа к ниобию выше 0,2 не выдерживается состав  $\beta$  Nb-фазы, т.е. количество ниобия в  $\beta$  Nb-фазе уменьшается, и как следствие этого уменьшается стабильность коррозионных свойств.

Увеличение содержания кислорода в сплаве повышает сопротивление ползучести и радиационному росту при рабочих температурах в 2,5-6 раз. Более высокое сопротивление ползучести сохраняется и в нейтронном поле. Кроме того, присутствие кислорода стабилизирует коррозионную стойкость и делает ее менее зависимой от режимов горячей обработки и термообработки. При этом повышаются и стабилизируются коррозионные и прочностные характеристики сплава за счет упрочнения  $\alpha$ -твердого раствора кислородом.

Для лучшего понимания изобретения ниже приведены конкретные примеры его выполнения.

#### Пример 1.

Из материала по изобретению были изготовлены слитки методом вакуумно-дуговой плавки. Указанные слитки были подвергнуты полному переделу, имитирующему изготовление полуфабрикатов, а именно горячей деформации (ковке, прокатке),  $\beta$ -закалке, прессованию в верхней части  $\alpha$ -области и далее холодному переделу с промежуточными  $\alpha$ -отжигами, что позволяет получить структуру с необходимым набором фаз, повышающих коррозионную стойкость и прочность, основная доля которых падает на  $\beta$  Nb-фазу размером не более 0,1 мкм с содержанием в ней 75-95% ниобия.

Изобретение иллюстрируется примерами, приведенными в табл. 1, 2, 3. В табл. 1 даны составы сплавов по изобретению и прототипу. В



табл. 2 приведены характеристики  $\beta$ Nb-фазы. В табл. 3 представлены свойства этих сплавов. Сплав по прототипу изготавливался по технологии, заявленной в патенте.

Таблица 1

NN образ- ца	Легирующий компонент, масс. %						Структура
	ниобий	железо	кислород	углерод	кремний	никель	
1	1,1	0,01	0,1	0,008	0,006	0,005	$\alpha$ -тв. р-р, $\beta$ Nb-фаза
2	2,5	0,01	0,1	0,009	0,008	0,003	$\alpha$ -тв. р-р, $\beta$ Nb-фаза
3	2,5	0,5	0,05	0,02	0,02	0,006	$\alpha$ -тв. р-р, $\beta$ Nb-фаза, интерметаллиды Zr-Fe-Nb
4	2,0	0,1	0,03	0,001	0,002	0,02	$\alpha$ -тв. р-р, $\beta$ Nb-фаза, интерметаллиды Zr-Fe-Nb
5	1,5	0,01	0,2	0,015	0,005	0,02	упрочненный $O_2$ $\alpha$ -тв. р-р, $\beta$ Nb-фаза
6	0,5	0,005	0,15	0,04	0,1	0,02	упрочненный $O_2$ $\alpha$ -тв. р-р, $\beta$ Nb-фаза
7	0,4	0,004	0,02	0,01	0,01	0,008	$\alpha$ -тв. р-р
8 прототип	0,8	0,005	0,1	0,001	0,005	-	$\alpha$ -тв. р-р, вторая фаза

Таблица 2

NN образ- цов	Характеристика частиц $\beta$ Nb-фазы в материале готового изделия		
	Размер частиц, мкм	Расстояние между частицами, мкм	Содержание Nb в час- тицах $\beta$ Nb-фазы, %
1	0,04	0,15-0,20	85
2	0,05	0,12-0,15	90
3	0,08	0,12-0,17	85
4	0,06	0,12-0,15	85
5	0,06	0,12-0,17	80
6	0,03	0,18-0,20	75
7	-	-	-
8	-	-	-

Таблица 3

NN образ- цов	Скорость ползу- чества, $\dot{\epsilon} = 100 \text{ МПа}$ при 350°C, %/ч	Привес в воде автоклава при температуре 350°C, давлении 168 атм, за 3000 ч., мг/дм <sup>2</sup>	Деформация радиационного роста при флюэнсе $5,4 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2} (E > 0,1 \text{ МэВ})$ %
1	$3,3 \cdot 10^{-4}$	35-40	1,50-1,70
2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	40-45	1,10-1,30
3	$6,0 \cdot 10^{-5}$	35-40	0,40-0,45
4	$9,0 \cdot 10^{-5}$	35-40	0,70-0,80
5	$7,0 \cdot 10^{-5}$	37-42	0,85-0,95
6	$1,8 \cdot 10^{-4}$	45-50	1,5 -1,70
7	$7,0 \cdot 10^{-4}$	65-75	2,00-2,20
8	$4,5 \cdot 10^{-4}$	50-65	1,75-1,9

Как видно из приведенных примеров, при содержании ниобия ниже

0,5 масс. % (пример 7) выделения  $\beta$ Nb-фазы не наблюдается, что отрицательно сказывается на коррозионной стойкости сплава. Так привес образца в воде автоклава составил 65-75 мг/дм<sup>2</sup>, вместо 35-50 мг/дм<sup>2</sup> для сплавов с  $\beta$ Nb-фазой. Кроме того на коррозионные свойства влияет размер частиц  $\beta$ Nb-фазы, расстояние между ними, объемная доля частиц, а главное содержание в них ниобия. Наиболее благоприятными с точки зрения сочетания свойств являются составы сплавов по примерам 1, 2, 3, 4, 5, 6. В сплавах по примерам 1 и 2 структура содержит  $\alpha$ -твердый раствор с выделениями Nb-фазы, размером не более 0,05 мкм и содержанием в ней ниобия 85-90%, что соответствует равновесному составу  $\beta$ Nb-фазы, коррозионная стойкость этих сплавов выше, чем у сплава с заданными значениями ниобия и железа (пример 7) и прототипа (пример 8).

Сплавы по примерам 3 и 4 дополнительно содержат интерметаллиды Zr-Fe-Nb (пример 3 с соотношением железа к ниобию равным 0,2; пример 4 с соотношением железа к ниобию - 0,05), которые дополнительно упрочняют матрицу сплава, повышая при этом не только коррозионные свойства, особенно сопротивление нодулярной коррозии, но и сопротивление ползучести и деформации радиационного роста (таблица 3).

Сплав по примеру 5 дополнительно содержит повышенное (0,2 масс. %) количество кислорода, что повышает сопротивление ползучести и радиационному росту, стабилизирует коррозионную стойкость, за счет упрочнения  $\alpha$ -матрицы (таблица 3).

Сплав по примеру 6, содержит повышенное количество кислорода и минимальное значение по ниобию, это приводит к снижению количества  $\beta$ Nb-фазы в структуре, однако из-за того, что частицы  $\beta$ Nb-фазы очень дисперсные (0,03 мкм) и равновесного состава (75% ниобия), а  $\alpha$ -тв. раствор упрочнен кислородом, характеристики этого сплава находятся в допустимых пределах по эксплуатационным требованиям. Структура материала, который может быть получен из сплава по прототипу, не приводится. Вероятно в данной структуре состав второй фазы неравновесный. Поэтому свойства материала из сплава по прототипу уступают свойствам предложенного материала.

Упрочнение  $\alpha$ -тв. раствора кислородом дополнительно повышает прочность, сопротивление ползучести и стабилизирует коррозионную стойкость.

Таким образом, использование предлагаемого сплава позволяет получить изделие с однородной структурой и мелкодисперсным и равно-

мерным распределением в ней частиц  $\beta$ -Nb-фазы равновесного состава. В результате формирования такой структуры материал изделия имеет высокое сопротивление коррозии, радиационному росту и ползучести. Присутствие в структуре сплава интерметаллидов Zr-Nb-Fe и наличие железа и ниобия в  $\alpha$ -твердом растворе способствует повышению сопротивления сплава ползучести и радиационному росту.

#### **Промышленная применимость.**

Наиболее эффективно настоящее изобретение может быть применено для изготовления изделий, используемых в активной зоне атомных реакторов. Кроме того, указанный материал может быть использован в химической промышленности, в медицинской промышленности и других областях техники, где требуются высокая коррозионная стойкость, пластичность, сопротивление разрушению и высокая радиационная стойкость.

## Формула изобретения

1. Сплав на основе циркония для элементов активной зоны атомных реакторов, содержащий ниобий, железо, кислород, углерод, кремний и никель, и характеризующийся структурой, содержащей  $\alpha$ -твердый раствор циркония, отличающийся тем, что сплав содержит компоненты в следующем соотношении, в масс. %:

ниобий	0,5 - 3,0
железо	0,005 - 0,5
кислород	0,03 - 0,2
углерод	0,001 - 0,04
кремний	0,002 - 0,1
никель	0,003 - 0,02

цирконий и  
неизбежные

примеси - остальное,

а структура сплава дополнительно содержит частицы  $\beta$ Nb-фазы размером не более 0,1 мкм с содержанием в ней ниобия 60- 95%.

2. Сплав по п.1, отличающийся тем, что сплав содержит компоненты в следующем соотношении, в масс. %:

ниобий	0,5 - 3,0
железо	0,005 - 0,02
кислород	0,03 - 0,12
углерод	0,001 - 0,02
кремний	0,002 - 0,02
никель	0,003 - 0,02

цирконий и  
неизбежные

примеси - остальное,

а структура сплава содержит частицы  $\beta$ Nb-фазы с содержанием в ней ниобия 75- 95%.

3. Сплав по п.1, отличающийся тем, что сплав содержит компоненты в следующем соотношении в масс. %:

ниобий	0,5 - 3,0
железо	0,02 - 0,5
кислород	0,03 - 0,12
углерод	0,001 - 0,02
кремний	0,002 - 0,02
никель	0,003 - 0,02

цирконий и

неизбежные

примеси - остальное,

при соотношении железа к ниобию 0,05- 0,2, а структура сплава дополнительно содержит частицы интерметаллидов Zr-Fe-Nb.

4. Сплав по п.1; отличающийся тем, что сплав содержит компоненты в следующем соотношении в масс. %:

ниобий	0,5	- 3,0
железо	0,005	- 0,5
кислород	0,1	- 0,2
углерод	0,001	- 0,02
кремний	0,002	- 0,1
никель	0,003	- 0,02

цирконий и

неизбежные

примеси - остальное,

а структура сплава содержит  $\beta$ Nb-фазу с содержанием в ней ниобия 75-95% и  $\alpha$ -твердый раствор, упрочненный кислородом.

5. Сплав по п. 1,3, отличающийся тем, что его структура характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором с равномерно распределенными в нем частицами  $\beta$ Nb-фазы размером не более 0,1 мкм с содержанием в ней 60- 95% ниобия и дополнительно содержит частицы интерметаллидов Zr-Fe-Nb размером не более 0,3 мкм.

6. Сплав по п. 2, отличающийся тем, что структура характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором с равномерно распределенными в нем частицами  $\beta$ Nb-фазы с содержанием в ней 75-95% ниобия и размером не более 0,1 мкм.

7. Сплав по п.4, отличающийся тем, что структура характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором, упрочненным кислородом, с равномерно распределенными в нем частицами  $\beta$ Nb-фазы с содержанием в ней 75-95% ниобия и размером не более 0,1 мкм.

8. Сплав по п.4, отличающийся тем, что структура характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором, упрочненным кислородом, с равномерно распределенными в нем частицами  $\beta$ Nb-фазы с содержанием в ней 75-95% ниобия и размером не более 0,1 мкм и дополнительно содержит интерметаллиды Zr-Fe-Nb размером не более 0,3 мкм.

## РЕФЕРАТ

Сплав на основе циркония предназначен для применения в качестве конструкционного материала активной зоны атомных реакторов. Наиболее эффективно этот материал может быть использован для изготовления тонкостенных труб для оболочек твэлов, труб технологических каналов и других конструкционных изделий активной зоны ядерных реакторов, а также в химической, медицинской промышленности и других областях техники, где требуется высокая коррозионная стойкость, прочность, сопротивление разрушению, радиационная стойкость. Сплав на основе циркония содержит в масс. %: ниобий 0,5-3,0, железо 0,005-0,5, кислород 0,03-0,2, углерод 0,00-0,04, кремний 0,002-0,1, никель 0,003-0,02, цирконий - остальное, при этом структура сплава характеризуется  $\alpha$ -твердым раствором и частицами  $\beta$ Nb-фазы размером не более 0,1 мкм с содержанием в ней ниобия 60-95%. Сплав также может дополнительно содержать частицы интерметаллидов Zr-Fe-Nb, при соотношении железа к ниобию 0,05-0,2. Структура сплава может также характеризоваться  $\alpha$ -твердым раствором, упрочненным кислородом, частицами  $\beta$ Nb-фазы и может также дополнительно содержать частицы интерметаллидов Zr-Fe-Nb размером не более 0,3 мкм. Материал обладает высокими прочностными и коррозионными характеристиками в воде и в среде водяного пара, а также высоким сопротивлением радиационному росту и ползучести. 3 табл.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**